

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-55848

(43) 公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316	P			
21/203	S	9545-4M		
21/205				
		9056-4M	H 0 1 L 21/ 26	Z
			29/ 78	6 1 7 S
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-212033  
(22) 出願日 平成6年(1994)8月11日

(71) 出願人 000153878  
株式会社半導体エネルギー研究所  
神奈川県厚木市長谷398番地  
(72) 発明者 山崎 舜平  
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内  
(72) 発明者 坂間 光範  
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内  
(72) 発明者 佐藤 友彦  
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

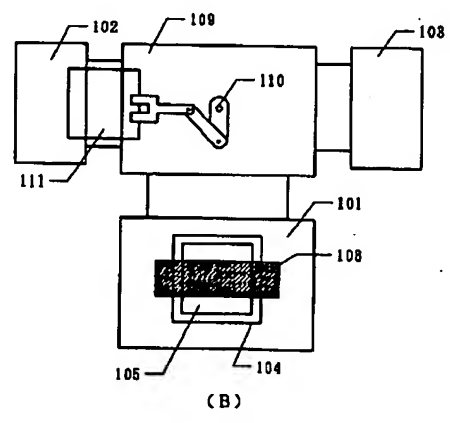
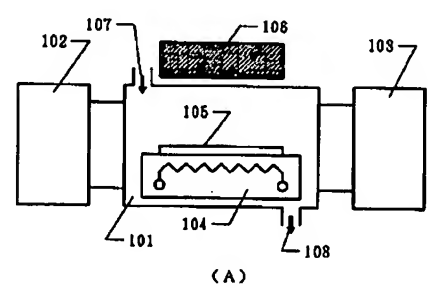
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化珪素膜の加熱処理方法

(57) 【要約】

【目的】 PVD法やCVD法によって形成された酸化珪素膜を薄膜トランジスタのゲート絶縁膜として用いるための、良好な加熱処理方法および加熱処理装置を提供する。

【構成】 PVD法やCVD法によって、珪素膜からなる活性層上に形成した酸化珪素膜に対して、紫外光を照射しながら、N<sub>2</sub> O雰囲気（もしくは窒化水素雰囲気）において300～700℃の加熱処理をおこない、その後、窒化水素雰囲気（N<sub>2</sub> O雰囲気）において300～700℃の加熱処理をおこなうことによって、酸化珪素膜中の水素や炭素を低減し、特に珪素膜との界面に窒素を取り込むことによってゲート絶縁膜として良好な酸化珪素膜を形成する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 CVD法もしくはPVD法によって結晶性珪素よりなる活性層上に酸化珪素膜を形成する第1の工程と、

前記酸化珪素膜を一酸化二窒素雰囲気において300℃以上700℃以下の温度に保ち、紫外光を照射する第2の工程と、

前記酸化珪素膜を窒化水素雰囲気において300℃以上700℃以下の温度に保ち、紫外光を照射する第3の工程と、

を有することを特徴とする酸化珪素膜の加熱処理方法。

【請求項2】 CVD法もしくはPVD法によって結晶性珪素よりなる活性層上に酸化珪素膜を形成する第1の工程と、

前記酸化珪素膜を窒化水素雰囲気において300℃以上700℃以下の温度に保ち、紫外光を照射する第2の工程と、

前記酸化珪素膜を一酸化二窒素雰囲気において300℃以上700℃以下の温度に保ち、紫外光を照射する第3の工程と、

を有することを特徴とする酸化珪素膜の加熱処理方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2において、酸化珪素膜はテトラ・エトキシ・シラン(TEOS、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )を原料ガスとしたプラズマCVD法によって形成されることを特徴とする加熱処理方法。

【請求項4】 請求項1または請求項2において、酸化珪素膜はモノシラン( $\text{SiH}_4$ )と酸素ガス( $\text{O}_2$ )を主たる原料とする減圧CVD法によって形成されることを特徴とする加熱処理方法。

【請求項5】 請求項1において、第2の工程と第3の工程の間に、

一酸化二窒素雰囲気を窒素で置換して、窒素雰囲気とする工程と、

前記窒素雰囲気を窒化水素で置換して、窒化水素雰囲気とする工程と、を有することを特徴とする加熱処理方法。

【請求項6】 請求項2において、第2の工程と第3の工程の間に、

窒化水素雰囲気を窒素で置換して、窒素雰囲気とする工程と、

前記窒素雰囲気を一酸化二窒素で置換して、一酸化二窒素雰囲気とする工程と、を有することを特徴とする加熱処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラス等の絶縁基板、あるいは各種基板上に形成された絶縁性被膜上に設けられた半導体装置、例えば、薄膜トランジスタ(TFT)または、それを応用した薄膜集積回路、特にアクティブ型液晶表示装置(液晶ディスプレイ)用薄膜集積回路の

2

作製方法に関し、特に、良好な特性のゲイト絶縁膜を得るためのゲイト絶縁膜の加熱処理方法および加熱処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ガラス等の絶縁基板上にTFTを有する半導体装置、例えば、TFTを画素の駆動に用いるアクティブ型液晶表示装置やイメージセンサー等が開発されている。これらの装置に用いられるTFTには、薄膜状の珪素半導体を用いるのが一般的である。薄膜状の珪素半導体としては、非晶質珪素半導体からなるものと結晶性を有する珪素半導体からなるものの2つに大別される。非晶質珪素半導体は作製温度が低く、気相法で比較的容易に作製することが可能で量産性に富むため、もっとも一般的に用いられているが、導電率等の物性が結晶性を有する珪素半導体に比べて劣るため、今後、より高速性を得るためには結晶性を有する珪素半導体からなるTFTの作製方法の確立が強く求められている。

【0003】移動度の小さな非晶質珪素を用いたTFTの場合には、ゲイト絶縁膜の特性はあまり問題とならなかった。例えば、非晶質珪素を用いたTFTでは、ゲイト絶縁膜として酸化珪素よりも電気的特性に劣る窒化珪素膜が用いられる。しかし、移動度の高い結晶性の珪素膜を用いたTFTでは、珪素膜自体の特性と同じくらいゲイト絶縁膜の特性が大きな問題であった。ゲイト絶縁膜として好ましいものとしては、熱酸化膜がある。例えば、石英基板のように高温に耐える基板上であれば、熱酸化法を用いてゲイト絶縁膜を得ることができた。(例えば、特公平3-71793)

【0004】熱酸化法によって、ゲイト絶縁膜として使用するに足る酸化珪素膜を得るには、950℃以上の高温が必要であった。しかしながら、このような高温処理に耐えうる基板材料は石英の他にはなく、石英基板は高価であり、かつ、融点が高いために大面積化が困難であるという問題があった。しかし、より安価なガラス基板材料は、歪み点が750℃以下、一般的には550~650℃で、通常の方法で熱酸化膜を得るだけの高温に基板が耐えないという問題があった。そのため、より低温で形成できる物理的気相成長法(PVD法、例えばスパッタリング法)や化学的気相成長法(CVD法、例えばプラズマCVD法、光CVD法等)によってゲイト絶縁膜が形成された。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、PVD法、CVD法によって作製した絶縁膜は不対結合手や水素の濃度が高く、また、界面特性も良くなかった。そのため、ホットキャリア等の注入に対しても弱く、不対結合手や水素が原因となって、電荷捕獲中心が形成されやすかった。このため、TFTのゲイト絶縁膜として用いた場合に、電界移動度やサブスレッシュホールド特性値(S値)が、良くないという問題点、あるいはゲイト電

極のリーク電流が多く、オン電流の低下(劣化・経時変化)が甚だしいという問題点があった。

【0006】例えば、PVD法であるスパッタ法を用いる場合には、高純度の酸素と珪素からなる合成石英をターゲットとすれば、原理的には酸素と珪素の化合物の被膜のみが形成される。しかし、得られる被膜の酸素と珪素の比率が化学量論比に近く、かつ、不對結合手の少ない酸化珪素膜を得ることは極めて難しかった。例えば、スパッタガスとして酸素が好ましかった。しかし、酸素は原子量が小さく、スパッタ速度(堆積速度)が小さく、量産を考慮した際のスパッタガスとしては不適切であった。

【0007】また、アルゴン等の雰囲気においては、十分な成膜速度が得られたものの、酸素と珪素の比率が化学量論比と異なり、ゲイト絶縁膜としては極めて不適当なものであった。さらに、スパッタ雰囲気をどのようにしても珪素の不對結合手を低減することは難しく、成膜後に酸素雰囲気での加熱処理をおこなうことによって、珪素の不對結合手 $\text{Si}\cdot$ もしくは $\text{SiO}\cdot$ を $\text{Si-H}$ 、 $\text{Si-OH}$ として、安定化させることが必要であった。しかしながら、 $\text{Si-H}$ 、 $\text{Si-OH}$ 結合は不安定で、加速した電子によって、容易に切断され、もとの珪素の不對結合手に変化してしまった。このような弱い結合 $\text{Si-H}$ 、 $\text{Si-OH}$ の存在が上述のホットキャリア注入による劣化の要因となったものである。

【0008】同様にプラズマCVD法を用いて作製された酸化珪素膜にも $\text{Si-H}$ 、 $\text{Si-OH}$ の形で多くの水素が含有されており、上記の問題の源泉となっていた。加えて、比較的扱いやすい珪素源として、テトラ・エトキシ・シラン(TEOS)を用いた場合には、高濃度の炭素が酸化珪素膜中に含まれるという問題もあった。本発明は、上記の問題を解決する手段を提供するものである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、CVD法もしくはPVD法によって、活性層上に堆積された酸化珪素膜に対して紫外光を照射しつつ、一酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )雰囲気中で、 $300\sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ の加熱処理をおこない、その後、雰囲気をアンモニア( $\text{NH}_3$ )、ヒドラジン( $\text{N}_2\text{H}_4$ )等の窒化水素雰囲気に替え、紫外光を照射しつつ、該雰囲気において、 $300\sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ の加熱処理をおこなう。この際、使用される紫外光の波長としては $100\sim 350\text{nm}$ 、好ましくは $150\sim 300\text{nm}$ とする。

【0010】上記の工程を1つの反応室(チャンバー)で実施する場合には、雰囲気を $\text{N}_2\text{O}$ から窒化水素に変換する必要がある。この際には、 $\text{N}_2\text{O}$ が十分に低濃度になってから、窒化水素を導入することが望ましい。これは、 $\text{N}_2\text{O}$ と窒化水素を混合すると爆発する可能性が

高いためである。そのため、最初に $\text{N}_2\text{O}$ 雰囲気のチャンバーを真空排気した後、窒化水素を導入するとよい。より簡便には、 $\text{N}_2\text{O}$ 雰囲気を窒素で置換して、窒素雰囲気とし、 $\text{N}_2\text{O}$ の濃度を十分に低くし、その後、窒化水素を導入してもよい。

【0011】上記の2つの加熱処理工程においては、加熱処理工程ごとに温度を上昇・下降させてもよいし、実質的に一定の温度に保ってもよい。同様に、2つの加熱処理工程においては、加熱処理工程ごとに紫外光を照射・中断してもよいし、ずっと照射しつづけてもよい。

【0012】 $\text{N}_2\text{O}$ および窒化水素各雰囲気における加熱処理の時間は、酸化珪素膜の特性・加熱処理温度・紫外光の強度等に依存するが、量産性を考慮すると30分～6時間とすることが望ましい。また、加熱処理工程における基板温度の上昇あるいは下降の速度は本発明を実施するものが決定すればよいのであるが、量産性を考慮した場合、 $5\sim 30^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で、昇温または冷却することが望ましい。また、この昇温・冷却の際には窒素雰囲気でおこなってもよい。

【0013】本発明においては、例えば、PVD法としてはスパッタ法、CVD法としては、プラズマCVD法、減圧CVD法、大気圧CVD法を用いればよい。その他の成膜方法も用いることが可能である。また、プラズマCVD法もしくは減圧CVD法としては、TEOSを原料とする方法を用いてもよい。前者の場合においては、TEOSと酸素ガスを主たる原料として、基板温度 $200\sim 500^\circ\text{C}$ で堆積すればよい。また、後者の場合においては、TEOSとオゾンを原料として、比較的低温(例えば、 $375^\circ\text{C}\pm 20^\circ\text{C}$ )で、プラズマによるダメージの無い酸化珪素膜を得ることができる。同様に減圧CVD法を用いて、モノシラン( $\text{SiH}_4$ )と酸素ガス( $\text{O}_2$ )を主たる原料としても活性層にプラズマダメージを与えることなく酸化珪素膜を得ることができる。また、プラズマCVD法のうち、ECR(電子サイクロトロン共鳴)条件の放電を用いる、ECR-CVD法は、プラズマによるダメージが小さいので、より良好なゲイト絶縁膜を形成することができる。これらの成膜手段は以下の第2の発明においても同様である。

【0014】本発明の第2は、CVD法もしくはPVD法によって、活性層上に堆積された酸化珪素膜に対して紫外光を照射しつつ、窒化水素雰囲気中で、 $300\sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ の加熱処理をおこない、その後、雰囲気を $\text{N}_2\text{O}$ 雰囲気に替え、紫外光を照射しつつ、該雰囲気において、 $300\sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ の加熱処理をおこなう。このときも、使用される紫外光の波長としては $100\sim 350\text{nm}$ 、好ましくは $150\sim 300\text{nm}$ とする。上記の工程において、雰囲気を窒化水素から $\text{N}_2\text{O}$ に変換する際には、先の第1の発明と同様の注意が必要である。また、第1の発明と同様に、温度の上昇・下降、あるい

5

は紫外光の照射・中断を制御すればよい。加熱処理の時間に関しても同様である。

【0015】上記第1および第2の本発明を実施するには、雰囲気制御できる装置および紫外光照射のための装置を有する反応室（チャンバー）が必要である。具体的には、加熱処理のためのチャンバーと、加熱処理をおこなう前の基板と加熱処理をおこなった後の基板をセットする予備室と、基板を移送するための搬送機が備えてある前室とを有し、前記チャンバーには、基板を加熱するヒーターを備えた基板ホルダーが備えてあり、前記基板を加熱するためのチャンバーの外部もしくは内部に、基板に紫外光を照射するための光源が取り付けられていることを特徴とする加熱処理装置である。また、 $N_2O$ 雰囲気での加熱処理と、窒化水素雰囲気での加熱処理とを異なるチャンバーでおこなえるように、複数のチャンバーを有してもよい。

【0016】この装置においては、より生産性を向上させるために、チャンバー内部の基板ホルダーを、耐熱性のメタルで構成された概略コンベアー状の搬送装置にして、基板を移動させながら加熱処理がおこなえるようになっていてもよい。また、基板を加熱するためのチャンバー内部の基板ホルダーを、耐熱性のメタルで構成された概略コンベアー状の搬送装置にして、複数枚の基板を取りつけて一度に加熱処理がおこなえるようにしてもよい。さらには、概略コンベアー状の搬送装置の下部にヒーターを設けてもよい。

【0017】本発明の他の装置は、円柱状のチャンバーを有し、前記円柱状のチャンバーの周囲には、基板を加熱するためのヒーターが設けられており、前記円柱状のチャンバーの中心部には、基板に紫外光を照射するための光源が設けられており、前記円柱状のチャンバーの内壁に沿うようにして基板を取りつける構造を有するものである。かくすることにより、紫外光を有効に利用することができ、生産性を向上せしめることができる。

【0018】

【作用】CVD法もしくはPVD法によって成膜した酸化珪素膜に対して、第1の発明に記述した処理をおこなうと、最初の $N_2O$ 雰囲気での加熱処理によって、酸化珪素膜中の $Si-H$ 結合や $Si-OH$ 結合が窒化あるいは酸化され、 $Si \equiv N$ 、あるいは $Si_2=N-O$ 結合に変化し、酸化珪素膜中の水素が減少する。さらに、その後、窒化水素雰囲気での加熱処理によって、上記の反応で埋めることのできなかった不對結合手（ダングリングボンド）が、窒化あるいは窒化水素化され、安定な状態となる。

【0019】本発明においては、紫外光（波長100～350nm、好ましくは150～300nm）の照射の効果が非常に大きい。すなわち、上記の反応は紫外光の照射の無い場合には全く進行しなかった。このような反応を純粋に加熱処理によって実現せしめるには、少なく

6

とも900℃の温度が必要であった。すなわち、 $N_2O$ や窒化水素が熱的に分解するのに必要な温度が900℃以上であったからである。しかしながら、紫外光を照射することによって、上記の反応の低温化を実現できる。これは、第1には紫外光によって $N_2O$ や窒化水素が分解されるので、上記のような高温は必ずしも必要ではなく、300～700℃、好ましくは、500～600℃の加熱処理においても上記と同等な反応が可能となったためと推定される。

【0020】また、紫外光の照射された酸化珪素膜においては、特に不對結合手や $Si-H$ 結合、 $Si-OH$ 結合が紫外光を吸収しやすく、この結果、このような部分が化学的に励起された状態となり、化学反応が促進されたためとも考えられる。特にこの反応は酸化珪素と珪素の界面で進行しやすく、結果として窒素は酸化珪素-珪素界面に集中する傾向がある。このような手段で界面付近に集中して添加される窒素の量は、酸化珪素膜の平均的な濃度の10倍以上になる。酸化珪素中に0.1～10原子%、代表的には、1～5原子%の窒素が含有せしめるとゲイト絶縁膜として好ましい。

【0021】この結果、ゲイト絶縁膜と活性層の界面における不對結合手や、結合が弱く、ホットキャリアによって簡単に分断される $Si-H$ 結合や $Si-OH$ 結合が、結合の強固な $Si \equiv N$ 結合、 $Si_2=N-O$ 結合等に置き換えられ、ホットキャリアによる化学状態の変動が極めて小さくなる。

【0022】このように、酸化珪素膜中、特に、珪素膜との界面付近の不對結合手や $Si-H$ 結合や $Si-OH$ 結合が窒化、酸化されることにより、ホットキャリアに対する耐性が向上し、TFTのゲイト絶縁膜として用いた場合の電界移動度やサブスレッシュホールド特性値（S値）が向上し、オン電流の低下（劣化・経時変化）を防止する上で格段の効果が生じた。

【0023】本発明をスパッタ法によって成膜した酸化珪素膜（特に、スパッタ雰囲気をアルゴン等とすることにより、酸素濃度が化学量論比より少ない酸化珪素膜）に適用した場合には特に効果が顕著である。すなわち、このような膜を $N_2O$ 雰囲気加熱処理することにより、不足した酸素を補うことができ、酸化珪素膜の組成を化学量論比に近づけることが可能となるからである。 $N_2O$ 雰囲気での加熱処理で埋められなかった不對結合手等は、その後の窒化水素雰囲気の加熱処理によって窒化される。

【0024】上記のことはスパッタ法による酸化珪素膜の成膜が不利でないことを示すものである。すなわち、従来、スパッタ法によって酸化珪素膜を形成するには、組成を化学量論比に近づけるため、限られた条件の雰囲気で行うしかおこなえなかった。例えば、雰囲気として、酸素とアルゴンの混合雰囲気の系を考えると、酸素/アルゴン>1という条件を満たすことが必要で、好ましく

7

は、純粋な酸素雰囲気でおこなうことが望まれた。そのため、成膜速度が低く、量産に適さなかった。また、酸素は反応性のガスであり、真空装置、チャンバー等が酸化されることも問題であった。

【0025】しかしながら、本発明によって、化学量論組成より離れた組成の酸化珪素膜であっても、ゲイト絶縁膜として用いるに適する酸化珪素膜に変換できるので、同じ酸素とアルゴンの混合雰囲気系の系においても、酸素/アルゴン $\leq 1$ というように、成膜速度に関してより有利な条件で実施することができる。例えば、純粋なアルゴン雰囲気のように極めて成膜速度が高く、安定した条件で成膜することも可能となった。

【0026】本発明を、TEOS等の炭素を含む珪素源を用いて、プラズマCVD法によって形成された酸化珪素膜に対して適用すると格別の効果が得られる。これらの酸化珪素膜には炭素が多量に含有され、特に、珪素膜との界面付近に存在する炭素はTFTの特性を低下させる原因であった。本発明では、 $N_2/O$ 雰囲気での加熱処理によって、酸化が進行するが、その際に、炭素も酸化され、炭酸ガスとして外部に放出され、膜中の炭素濃度を低減させることができる。

【0027】この結果、本発明を用いることにより、300~700℃という低温でありながら、TEOSを原料ガスとしてプラズマCVD法によって形成された酸化珪素膜中の水素や炭素濃度を低減し、かつ窒素の濃度を高めることができる。そして、このような処理を施した酸化珪素膜をゲイト絶縁膜とした用いたTFTは、優れた特性と高い信頼性を示す。CVD法もしくはPVD法によって成膜した酸化珪素膜に対して、第2の発明に記述した処理をおこなうと、最初の窒化水素雰囲気での加熱処理によって、酸化珪素膜中の不對結合手、 $Si-H$ 結合、 $Si-OH$ 結合が窒化され、 $Si \equiv N$ 、あるいは $Si-N=H_2$ 結合に変化する。

【0028】さらに、その後、 $N_2/O$ 雰囲気での加熱処理によって、上記の反応で形成された窒化水素基( $NH_2$ 等)が窒化もしくは酸化され、 $Si \equiv N$ 結合、 $Si_2=N-O$ 結合等となる。上記の反応において紫外光の照射の効果が非常に大きいことは第1の発明と同様である。このような手段で界面付近に集中して添加される窒素の量は、酸化珪素膜の平均的な濃度の10倍以上になる。酸化珪素中に0.1~10原子%、代表的には、1~5原子%の窒素が含有せしめるとゲイト絶縁膜として好ましい。

【0029】この結果、ゲイト絶縁膜と活性層の界面における不對結合手や、結合が弱く、ホットキャリアによって簡単に分断される $Si-H$ 結合や $Si-OH$ 結合が、結合の強固な $Si \equiv N$ 結合、 $Si_2=N-O$ 結合等に置き換えられ、ホットキャリアによる化学状態の変動が極めて小さくなる。

【0030】このように、酸化珪素膜中、特に、珪素膜

8

との界面付近の不對結合手や $Si-H$ 結合や $Si-OH$ 結合が窒化、酸化されることにより、ホットキャリアに対する耐性が向上し、TFTのゲイト絶縁膜として用いた場合の電界移動度やサブスレッシュホールド特性値(S値)が向上し、オン電流の低下(劣化・経時変化)を防止する上で格段の効果が生じた。

【0031】本発明をスパッタ法によって成膜した酸化珪素膜(特に、スパッタ雰囲気をアルゴン等とすることにより、酸素濃度が化学量論比より少ない酸化珪素膜)に適用した場合の効果、あるいは、TEOS等の炭素を含む珪素源を用いて、プラズマCVD法によって形成された酸化珪素膜に対して適用した場合の効果については、第1の発明と同様である。

【0032】

【実施例】

〔実施例1〕本実施例は、本発明の第1、および第2を施した例である。すなわち、酸化珪素膜を紫外光照射をおこないながら、 $N_2/O$ 雰囲気での加熱処理をおこない、その後さらに窒化水素雰囲気(本実施例においてはアンモニア雰囲気)での加熱処理をおこなうことによって膜質を改善して、これをゲイト絶縁膜としてNチャンネル型TFTを形成した例と、酸化珪素膜を紫外光照射をおこないながら、窒化水素雰囲気(本実施例においてはアンモニア雰囲気)での加熱処理をおこない、その後さらに $N_2/O$ 雰囲気での加熱処理をおこなうことによって膜質を改善して、これをゲイト絶縁膜としてNチャンネル型TFTを形成した例である。図7に本実施例のTFTの作製工程を、また、図1に上記の酸化珪素膜の加熱/紫外光照射処理に用いた装置の概略を示す。

【0033】まず、基板701上下地の酸化珪素膜702をプラズマCVD法によって3000Åに形成した。そして、非晶質珪素膜をプラズマCVD法によって500Åに成膜した。その後、 $N_2$ 雰囲気中において加熱処理を施して、非晶質珪素膜を結晶化せしめた。このとき、非晶質珪素膜の結晶化を促進させるために、ニッケル等の非晶質珪素の結晶化を促進する元素を微量添加してもかまわない。また、結晶化を向上させるためにレーザーアニールを施してもかまわない。(図7(A))

【0034】次に、結晶化した珪素膜703をエッチングして、島状領域704を形成した。この島状領域704はTFTの活性層である。そして、ゲイト絶縁膜として、1000Åの酸化珪素膜705を形成した。本実施例では、以下に示す第1~第3の異なる方法によって酸化珪素膜を作製した。(図7(B))

第1はTEOSを原料とするプラズマCVD法によるものである。これは、ペーパライザーによって気化したTEOSと酸素を平行平板型の電極を有するチャンバーに導入し、RF電力(例えば、周波数13.56MHz)を導入して、プラズマを発生させ、基板温度200~500℃、好ましくは250~400℃で酸化珪素膜

を堆積させる方法である。本実施例では、反応圧力は4 Pa、投入電力を150W、基板温度を350℃とした。

【0035】第2はスパッタ法によるものである。これは、ターゲットとして合成石英を用い、酸素100%、1 Paの雰囲気において、スパッタすることによって成膜するものである。投入電力は350W、基板温度は200℃とした。第3はECR-CVD法によるもので、原料ガスとしてモノシラン( $\text{SiH}_4$ )と酸素を用いた。酸素の代わりに $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 等の酸化窒素ガスを用いてもよい。また、このときの成膜条件としては、基板加熱をおこなわず、マイクロ波(周波数2.45MHz)の投入電力を400Wとした。

【0036】その後、このように作成した酸化珪素膜それぞれに対して、本発明の第1および第2の加熱処理をおこなった。図1に示すように、本実施例に用いた加熱処理装置は、加熱処理をおこなうためのチャンバー101と、処理前の基板を保管してある予備室102と、処理後の基板を保管する予備室103と、搬送機110を備えた前室109から構成されており、基板111はこれらのチャンバー間を搬送機110によって移送される。なお、本実施例においては、チャンバー101においては、一度に一枚の処理がおこなえる枚葉式となっている。

【0037】また、チャンバー101は、基板105を加熱するためのヒーターが下部に設けられた基板ホルダー104を有している。さらに、チャンバー101の外部には、紫外光源106が設けられてある。本実施例において紫外光源として、低圧水銀ランプ(中心波長246nm、および185nm)を使用した。チャンバー101の上部で紫外光源106が取り付けられている部分は、紫外光を取り込むために石英等の紫外光を吸収しない素材によって窓が形成されてある。なお、本実施例においては紫外光源はチャンバーの外部に設置されているが、チャンバーの内部に設置しても構わない。

【0038】また、チャンバー101と前室109には、排気をおこなうための排気系108とガスを導入するためのガス導入系107が設けられている。初めに本発明第1の加熱処理について説明する。まず、未処理の基板を複数枚カセットにセットして、予備室102にセットした。そして、基板は搬送機110によって前室109に移送され、そこで排気系により真空引きして前室を減圧してから、既に減圧されている加熱処理用のチャンバー101に移送されて基板ホルダー104に設置された。

【0039】そして、チャンバー101内にガス導入系107より $\text{N}_2\text{O}$ を導入して、チャンバー内部の圧力を大気圧とした実質的に100% $\text{N}_2\text{O}$ 雰囲気において、紫外光を照射しながら加熱処理をおこなった。この際、加熱温度は350~600℃、例えば500℃とした。

また、処理時間は30分~6時間、例えば3時間の加熱処理をおこなった。その後、チャンパー内の $\text{N}_2\text{O}$ を排気して $\text{NH}_3$ を導入した。この際、 $\text{N}_2\text{O}$ の排気が十分おこなわれて低濃度になってから $\text{NH}_3$ の導入をおこなった。このように $\text{NH}_3$ を導入して、チャンパー内部の圧力を大気圧とした実質的に100% $\text{NH}_3$ 雰囲気において、紫外光を照射しながら加熱処理をおこなった。この際、加熱温度は500℃、処理時間は3時間の加熱処理をおこなった。

【0040】このような二度の加熱処理をおこなった後、処理された基板は搬送機110によって前室109に移送され、その後、処理後の基板を設置する予備室103内のカセットにセットして、1枚の基板の処理工程が終了した。以後、同様の工程を繰り返しおこなった。以上のようにして本発明の第1の加熱処理がなされた。

【0041】この他に、同様に作成した3種類の酸化珪素膜において本発明の第2の加熱処理を施した。この際の工程は、先に示した第1の工程における加熱処理をおこなう雰囲気を逆にしたものである。まず、チャンパー101内にガス導入系107より $\text{NH}_3$ を導入して、チャンパー内部の圧力を大気圧とした実質的に100% $\text{NH}_3$ 雰囲気において、紫外光を照射しながら加熱処理をおこなった。この際、加熱温度は500℃とした。また、処理時間は3時間の加熱処理をおこなった。

【0042】その後、チャンパー内の $\text{NH}_3$ を排気して $\text{N}_2\text{O}$ を導入した。この際、 $\text{NH}_3$ の排気が十分おこなわれて低濃度になってから $\text{N}_2\text{O}$ の導入をおこなった。このように $\text{N}_2\text{O}$ を導入して、チャンパー内部の圧力を大気圧とした実質的に100% $\text{N}_2\text{O}$ 雰囲気において、紫外光を照射しながら加熱処理をおこなった。この際、加熱温度は500℃、処理時間は3時間の加熱処理をおこなった。

【0043】このような二度の加熱処理をおこなった後、処理された基板は搬送機110によって前室109に移送され、その後、処理後の基板を設置する予備室103内のカセットにセットして、1枚の基板の処理工程が終了した。以後、同様の工程を繰り返しおこなった。以上のようにして本発明の第2の加熱処理がなされた。

【0044】これらのように、3種類の成膜方法によって作成した酸化珪素膜をそれぞれ2通りの加熱処理をおこなったが、この6種類の紫外光併用の加熱処理をおこなった試料を2次イオン質量分析法(SIMS)によって分析した結果、酸化珪素膜中、特に、上記の第1の方法(TEOSのプラズマCVD法)によって作製した酸化珪素膜では珪素膜との界面において炭素(C)の量が低減し、かつ、窒素(N)の量が増加したことが確認された。また、同時に水素(H)も減少することが確認された。第2の方法(スパッタ法)、第3の方法(ECR-CVD法)で成膜した酸化珪素においても、珪素/酸化珪素の界面での窒素濃度の増加は同様に確認された。



## 11

このような組成の酸化珪素膜はゲイト絶縁膜としては好ましいものであった。

【0045】比較のため、上記第1～第3の方法によって形成された酸化珪素膜を図1の装置において、 $N_2O$  および  $NH_3$  の代わりに窒素雰囲気と同じ温度条件で加熱しても、窒素、水素、炭素の濃度において変化は観察されなかった。その後、厚さ5000Åのアルミニウム(1wt%のSi、もしくは0.1～0.3wt%のScを含む)膜をスパッタリング法によって形成して、これをエッチングし、ゲイト電極706を形成した。次にアンモニアで $pH=7$ に調整した1～3%の酒石酸のエチレングリコール溶液に基板を浸し、白金を陰極、このアルミニウムのゲイト電極を陽極として、陽極酸化をおこなった。陽極酸化は、最初一定電流で120Vまで電圧を上げ、その状態で1時間保持して終了させた。このようにして、厚さ1500Åの陽極酸化物を形成した。

【0046】その後、イオンドーピング法によって、島状珪素膜704にゲイト電極706をマスクとして自己整合的に不純物(ここでは燐)を注入した。この場合のドーザ量は $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15}$ 原子/cm<sup>2</sup>、加速電圧は10～90kV、例えば、ドーザ量を $1 \times 10^{15}$ 原子/cm<sup>2</sup>、加速電圧を80kVとした。この結果、N型不純物領域707が形成された。(図7(C)) さらに、KrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅20nsec)を照射して、ドーピングされた不純物領域707の活性化をおこなった。レーザーのエネルギー密度は200～400mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは250～300mJ/cm<sup>2</sup>が適当であった。この工程は、加熱処理によっておこなってもかまわない。

## 試料名 ゲイト絶縁膜成膜法

試料名	ゲイト絶縁膜成膜法	加熱処理法	劣化率
A-1	第1 (TEOSのプラズマCVD)	$N_2O/NH_3$ 雰囲気	3.2%
A-2	第1 (TEOSのプラズマCVD)	$NH_3/N_2O$ 雰囲気	3.7%
A-3	第1 (TEOSのプラズマCVD)	$N_2$ 雰囲気	48.5%
B-1	第2 (スパッタ法)	$N_2O/NH_3$ 雰囲気	2.7%
B-2	第2 (スパッタ法)	$NH_3/N_2O$ 雰囲気	2.3%
B-3	第2 (スパッタ法)	$N_2$ 雰囲気	11.9%
C-1	第3 (ECR-CVD法)	$N_2O/NH_3$ 雰囲気	0.7%
C-2	第3 (ECR-CVD法)	$NH_3/N_2O$ 雰囲気	1.2%
C-3	第3 (ECR-CVD法)	$N_2$ 雰囲気	20.5%

【0050】このように、いずれの試料においても本発明の $N_2O$ 雰囲気において、加熱処理をおこなう際に紫外光を照射をおこなった後、さらに $NH_3$  雰囲気において、加熱処理をおこなう際に紫外光を照射したり、またはこの逆に、 $NH_3$  雰囲気において、加熱処理をおこなう際に紫外光を照射をおこなった後、さらに $N_2O$  雰囲気において、加熱処理をおこなう際に紫外光を照射することによって劣化率が著しく低下したことが明らかとなった。 $N_2$  雰囲気において加熱処理および紫外光照射処理をおこなっても劣化率低減の効果は観察されなかった。また、同様の実験より、 $N_2O$  雰囲気あるいは $NH_3$  ※50

## 12

\*【0047】次に、層間絶縁膜708として、プラズマCVD法によって酸化珪素膜を厚さ4000Åに成膜した。(図7(D))

そして、層間絶縁膜708とゲイト絶縁膜705のエッチングをおこない、ソース/ドレインにコンタクトホールを形成した。その後、アルミニウム膜をスパッタリング法によって成膜し、パターニングをおこなってソース/ドレイン電極709を形成し、Nチャネル型のTFTを作製した。

10 【0048】本実施例において作製したTFTの劣化を評価した。TFTの作製方法はゲイト絶縁膜の作製方法(第1から第3のいずれか)およびゲイト絶縁膜の第1の加熱処理方法( $N_2O$  雰囲気+ $NH_3$  雰囲気/紫外光照射あり/500℃/各3時間(以上の条件を「 $N_2O/NH_3$  雰囲気」と記す)、もしくは、第2の加熱処理方法( $NH_3$  雰囲気+ $N_2O$  雰囲気/紫外光照射あり/500℃/各3時間(以上の条件を「 $NH_3/N_2O$  雰囲気」と記す)、もしくは、 $N_2$  雰囲気/紫外光照射なし/500℃/6時間(以上の条件を「 $N_2$  雰囲気」と記す)のいずれか)を下表のように変更した以外は全て同じとした。得られたTFTはドレイン電圧を+14Vに固定し、ゲイト電圧を-17V～+17Vまで変動させて、ドレイン電流を測定した。この測定を10回測定し、最初に測定して得られた電界効果移動度 $\mu_0$ と10回目に測定して得られた電界効果移動度 $\mu_{10}$ を比較し、 $1 - (\mu_{10}/\mu_0)$ を劣化率と定義した。その結果を、下表に示す。(劣化率の負号は移動度の上昇したことを意味する)

## 【0049】

40 ※3 雰囲気において、加熱処理をおこなう際に紫外光を照射しなければ、劣化率に対して改善が見られないことも明らかになった。

【0051】本実施例において作製したTFTは、ゲイト絶縁膜にPVD法やCVD法によって作製した酸化珪素膜を用いているのにもかかわらず、耐久性がよく劣化の少ないものが得られ、かつ、特性の優れたものが得られた。これは、本発明による $N_2O$  雰囲気において紫外光照射併用の加熱処理を施した後、さらに $NH_3$  雰囲気において紫外光照射併用の加熱処理を施したり、または、 $NH_3$  雰囲気において紫外光照射併用の加熱処理を

## 13

施した後、さらにN<sub>2</sub> O雰囲気において紫外光照射併用の加熱処理を施すことによって、酸化珪素膜中の炭素および水素が減少して、かつ、窒素が増加したことによるものである。

【0052】〔実施例2〕本実施例は、TEOSを原料とするプラズマCVD法によって、珪素膜上に形成された酸化珪素膜に、図2に示す加熱処理装置を用いて、加熱処理をおこなった例である。本実施例で用いた酸化珪素膜は実施例の酸化珪素膜705（図7（B）参照）の第1の方法によって形成した。図2に示すように、本実施例に用いた加熱処理装置は、実施例1に示した枚葉式のチャンパーとは異なり、加熱処理をおこなうためのチャンパーのみから構成されていて、一度に複数枚の基板を処理することができるバッチ式の構造になっている。

【0053】本実施例のチャンパー201は、円柱状になっており、内壁にそって基板203を設置できるようになっている。なお、基板203はチャンパー201の周囲に設けられたヒーター202によって加熱されるようになっている。さらに、すべての基板に等しく紫外光が照射されるように、チャンパー201内の中央部に紫外光源204が設けられてある。本実施例において紫外光源として、低圧水銀ランプ（中心波長246nm、および185nm）を使用した。また、チャンパーには、排気をおこなうための排気系206とガスを導入するためのガス導入系205が設けられている。

【0054】本処理装置を用いた処理方法について説明する。まず、基板203をチャンパー201の内壁にそって、紫外光源204を取り囲むようにしてセットした。そして、チャンパー201内にガス導入系よりN<sub>2</sub>を導入して、チャンパー内をN<sub>2</sub>に置換した。このとき、排気系206から排気して、チャンパー内が常に一定の圧力を保つようにした。次に、チャンパー内がN<sub>2</sub>に置換されたら、ヒーターを加熱して、紫外照射をおこなった。この際、加熱温度は300～700℃、例えば500℃とした。基板が所定の温度に加熱されたら、N<sub>2</sub>をN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>で置換して、紫外光を照射した。このとき、処理時間は30分～6時間、例えば2時間の加熱処理をおこなった。

【0055】その後、再びチャンパー内のN<sub>2</sub>を導入してN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>をN<sub>2</sub>に置換した。そして、さらにN<sub>2</sub>をN<sub>2</sub>Oに置換して紫外光を照射して二度目の加熱処理をおこなった。このとき、加熱温度は500℃、処理時間は2時間の加熱処理をおこなった。以上の処理をおこなった酸化珪素膜を2次イオン質量分析法（SIMS）によって、分析したところ、初期の酸化珪素膜に含まれていた窒素濃度よりも窒素が増加し、炭素、水素が減少し、特に、珪素膜との界面において窒素の集積が観察された。

【0056】〔実施例3〕本実施例は、TEOSを原料とするプラズマCVD法によって、珪素膜上に形成され

## 14

た酸化珪素膜を、図3に示す加熱処理装置を用いて、加熱処理をおこなった例である。本実施例で用いた酸化珪素膜は実施例の酸化珪素膜705（図7（B）参照）の第1の方法によって形成した。

【0057】図3に示すように、本実施例に用いた加熱処理装置は、加熱処理をおこなうためのチャンパー301と、処理前の基板を保管してある予備室302と、処理後の基板を保管する予備室303と、搬送機306、307を備えた前室304、305から構成されており、基板308、309はこれらのチャンパー間を搬送機306、307によって移送される。なお、本実施例においては、加熱処理をおこなうためのチャンパーは、コンベアーによって一度に複数枚の基板が移動して加熱処理がおこなえるバッチ式になっている。

【0058】図4（A）、（B）にチャンパー301内部の構造を示す。チャンパー301には、基板を移動しながら加熱処理がおこなえるように耐熱性のメタルで構成されているコンベアー401が設けられている。また、コンベアー401の下部には、基板402を加熱するためのヒーター406、407、408が設けられている。なお、ヒーターは基板の温度を上昇させる部分406と、一定温度で加熱する部分407と、冷却する部分408との3つの異なるゾーンから構成されている。さらに、一定温度で加熱する部分のコンベアーの上部には、紫外光源409が設けられてある。本実施例において紫外光源として、低圧水銀ランプ（中心波長246nm、および185nm）を使用した。

【0059】また、チャンパー301には、排気をおこなうための排気系412、413とガスを導入するためのガス導入系409、410、411が設けられている。本実施例において、基板を昇温および冷却させる部分403、405においてはN<sub>2</sub>雰囲気中となっており、また、紫外光を照射しながら、一定温度で加熱する部分404においてはN<sub>2</sub>Oまたは窒化水素雰囲気中となっているため、各部分それぞれにガス導入系が設けられてある。なお、各ゾーンの境界付近には導入されたガスを排気するための排気系412、413が設けられている。この境界部分に排気系412、413が設けられていることによって、各ゾーンでのガスの混合を防いでいる。

【0060】次に作業工程を示す。まず、未処理の基板を複数枚カセットにセットして、予備室302にセットした。ここで本実施例においては、未処理の基板をセットするための予備室、および、処理された基板をセットするための予備室がそれぞれ2室ずつあるが、これは流れ作業をおこなう際に、装置を停止することなく基板を交換できるようにして、作業の効率を高めるためである。この後、基板は搬送機306によって前室304に移送され、さらに、加熱処理用のチャンパー301に移送されてコンベアー401に設置された。このとき、コ



15

ンペアー401上には基板402が2枚並んで設置されるようになっている。

【0061】そして、加熱工程に移るが、コンペアー401上における温度勾配を図4(C)に示す。まず加熱ゾーン403において、基板は5~30℃/min、例えば、10℃/minの割合で加熱される。このとき、ガス導入系409からはN<sub>2</sub>が導入されていてN<sub>2</sub> 雰囲気中において加熱がおこなわれた。

【0062】その後、基板は一定温度で加熱されるゾーン404に移動した。ここでは、コンペアー上に設けられた紫外光源より紫外光が照射されながら加熱処理がおこなわれた。加熱温度は500~600℃、例えば、550℃とした。この際、ガス導入系410からはN<sub>2</sub> Oが導入されてN<sub>2</sub> O雰囲気になっていた。なお、ゾーン404においては一度に20枚の基板が処理できるようになっている。また、1枚の基板がこのゾーンを通過するのに要する時間、つまり、1枚の基板が加熱処理されるのに要する時間は、30分~6時間、例えば3時間とした

【0063】このような加熱処理をおこなった後、冷却ゾーン405によって250℃まで冷却される。このときの冷却速度は、加熱時と同じく5~30℃/min、例えば、10℃/minとした。なお、このときガス導入系411よりN<sub>2</sub> を導入してN<sub>2</sub> 雰囲気とした。その後、処理された基板は搬送系307によって前室305に移送され、その後、処理後の基板を設置する予備室303内のカセットにセットされ、一度目の基板の処理工程が終了した。

【0064】その後、一度目の基板の処理工程が終了した基板を再び予備室302にセットして加熱処理をおこなった。そして、加熱工程については先の工程と同様におこなった。そして、基板が一定温度で加熱されるゾーン404に移動すると、コンペアー上に設けられた紫外光源より紫外光が照射されながら加熱処理がおこなわれた。加熱温度は550℃とした。この際、ガス導入系410からはNH<sub>3</sub> が導入されてNH<sub>3</sub> 雰囲気になっていた。

【0065】このような加熱処理をおこなった後、冷却ゾーン405によって250℃まで冷却される。このときの冷却速度は、加熱時と同じく5~30℃/min、例えば、10℃/minとした。なお、このときガス導入系411よりN<sub>2</sub> を導入してN<sub>2</sub> 雰囲気とした。その後、処理された基板は搬送系307によって前室305に移送され、その後、処理後の基板を設置する予備室303内のカセットにセットされ、基板の処理工程が終了した。

【0066】このようにして、紫外光照射を併用したN<sub>2</sub> O雰囲気中での加熱処理をおこなった後、さらに紫外光照射を併用したNH<sub>3</sub> 雰囲気中での加熱処理がおこなわれたが、実施例1に示した装置においては1枚の基板

16

を処理するのに、7時間程度要していたが、本実施例に示す装置を用いることによって、20数分となり生産性が向上した。以上のようにして本発明の加熱処理がなされた。2次イオン質量分析法(SIMS)による分析の結果、紫外光併用の加熱処理をおこなった結果、酸化珪素膜中、特に、珪素膜との界面において窒素の量が増加し、かつ、炭素、水素の濃度が現象したことが観察された。これは、同様の雰囲気中において900℃の加熱処理をおこなったときに得られた効果と同様であった。

【0067】〔実施例4〕本実施例は、TEOSを原料とするプラズマCVD法によって、珪素膜上に形成された酸化珪素膜を、図5に示す加熱処理装置を用いて、加熱処理をおこなった例である。本実施例で用いた酸化珪素膜は実施例の酸化珪素膜705(図7(B)参照)の第1の方法によって形成した。

【0068】図5に示すように、本実施例に用いた加熱処理装置は、加熱処理をおこなうためのチャンパー501と、処理前の基板を保管してある予備室502と、処理後の基板を保管する予備室503と、搬送機505を備えた前室504から構成されており、基板506はこれらのチャンパー間を搬送機505によって移送される。なお、本実施例においては、チャンパー501は、コンペアーによって一度に複数枚の基板が移動して加熱処理がおこなえるバッチ式になっている。

【0069】図6(A)、(B)にチャンパー501内部の構造を示す。チャンパー501には、基板602を設置するための耐熱性のメタルで構成されているコンペアー601が設けられている。また、コンペアー601の下部には、基板を加熱するためのヒーター603が設けられている。さらに、コンペアー601の上部には、紫外光源604が設けられてある。

【0070】また、チャンパー501には、基板を昇温および冷却させるときはN<sub>2</sub> 雰囲気中とし、また、一定温度で加熱するときにおいてはN<sub>2</sub> Oまたは窒化水素雰囲気中とするため、ガス導入系605が設けられてある。さらに、導入されたガスを排気するための排気系606が設けられている。また、基板に紫外光を照射するための光源605が設けられている。本実施例において紫外光源として、低圧水銀ランプ(中心波長246nm、および185nm)を使用した。

【0071】次に処理工程について説明する。未処理の基板を複数枚カセットにセットして、予備室502にセットした。そして、基板は搬送機505によって前室504に移送され、さらに、加熱処理用のチャンパー501に移送されてコンペアー601に設置された。このとき、基板602はコンペアー601上を送られ、横に2枚づつ並び、計20枚設置された段階で停止するようになっている。加熱処理中の時間による温度変化の様子を図6(C)に示す。昇温時は、基板は5~30℃/min、例えば、10℃/minの割合で加熱された。この

17

とき、ガス導入系605より $N_2$ が導入されて、 $N_2$ 雰囲気中において加熱がおこなわれた。

【0072】その後、加熱処理をおこなう温度に達すると、コンベアー601上に設けられた紫外光源604より紫外光が照射された。加熱温度は500~600℃、例えば、550℃で加熱をおこなった。この際、温度が加熱処理をおこなう温度に達する直前にガス導入系605より $NH_3$ を導入して、加熱処理をおこなう温度に達したときには完全に $NH_3$ 雰囲気において加熱処理がおこなわれるようにしてもよい。加熱処理時間は、30分~6時間、例えば3時間とした。その後、 $NH_3$ を $N_2$ で置換した後、再び $N_2$ を $N_2O$ で置換して二度目の加熱処理をおこなった。加熱処理時間は3時間とした。

【0073】このような加熱処理をおこなった後、250℃まで冷却された。このときの冷却速度は、加熱時と同じく5~30℃/min、例えば、10℃/minとした。なお、このときガス導入系605より $N_2$ を導入して、 $N_2$ 雰囲気においておこなった。その後、処理された基板は搬送機505によって前室504に移送され、その後、処理後の基板を設置する予備室503内のカセットにセットされ、基板の処理工程が終了した。

【0074】以上のようにして本発明の加熱処理がなされた。上記の処理により $N_2O$ 雰囲気中、900℃の加熱処理をおこなったときに得られた効果と同程度の量の窒素が酸化珪素膜に含有されていることが2次イオン質量分析法(SIMS)によって確認された。

【0075】〔実施例5〕本実施例は、TEOSを原料とするプラズマCVD法によって、珪素膜上に形成された酸化珪素膜を、図8に示す加熱処理装置を用いて、加熱処理をおこなった例である。本実施例で用いた酸化珪素膜は実施例の酸化珪素膜705(図7(B)参照)の第1の方法によって形成した。

【0076】図8に示すように、本実施例に用いた加熱処理装置は、加熱処理をおこなうためのチャンバーが2つあり、 $N_2O$ 雰囲気専用801と、窒化水素(本実施例では $NH_3$ )雰囲気専用802とに分かれている。また、処理前の基板を保管してある予備室803と、処理後の基板を保管する予備室804と、搬送機805を備えた前室806から構成されており、基板はこれらのチャンバー間を搬送機805によって移送される。なお、本実施例においては、チャンバーにおいては、一度に一枚の処理がおこなえる枚葉式となっている。

【0077】また、チャンバー801、802は、基板807、808を加熱するためのヒーターが下部に設けられた基板ホルダー809、810を有している。さらに、チャンバーの外部には、紫外光源811、812が設けられてある。本実施例において紫外光源として、低圧水銀ランプ(中心波長246nm、および185nm)を使用した。チャンバーの上部で紫外光源が取り付けられている部分は、紫外光を取り込むために石英等の

18

紫外光を吸収しない素材によって窓が形成されてある。なお、本実施例においては紫外光源はチャンバーの外部に設置されているが、チャンバーの内部に設置しても構わない。

【0078】また、チャンバーと前室には、排気をおこなうための排気系813とガスを導入するためのガス導入系814が設けられている。この装置を用いて、本発明第1の加熱処理をおこなった。まず、未処理の基板を複数枚カセットにセットして、予備室803にセットした。そして、基板は搬送機805によって前室に移送され、その後、加熱処理用のチャンバー801に移送されて基板ホルダー809に設置された。

【0079】そして、チャンバー内にガス導入系814より $N_2O$ を導入して、チャンバー内部の圧力を大気圧とした実質的に100% $N_2O$ 雰囲気において、紫外光を照射しながら加熱処理をおこなった。この際、加熱温度は300~700℃、例えば500℃とした。また、処理時間は30分~6時間、例えば3時間の加熱処理をおこなった。その後、基板は搬送機805によって再び前室806に移動して二度目の加熱がおこなわれる第二のチャンバー802に移送されて、基板ホルダー810に設置された。そして、チャンバー内にガス導入系より $NH_3$ を導入して、チャンバー内部の圧力を大気圧とした実質的に100% $NH_3$ 雰囲気において、紫外光を照射しながら加熱処理をおこなった。この際、加熱温度は500℃とした。また、処理時間は3時間の加熱処理をおこなった。

【0080】このような二度の加熱処理をおこなった後、処理された基板は搬送機805によって前室806に移送され、その後、処理後の基板を設置する予備室804内のカセットにセットして、1枚の基板の処理工程が終了した。以後、同様の工程を繰り返しておこなった。以上のようにして本発明の加熱処理がなされた。上記の処理により $N_2O$ 雰囲気中、900℃の加熱処理をおこなったときに得られた効果と同程度の量の窒素が酸化珪素膜に含有されていることが2次イオン質量分析法(SIMS)によって確認された。

【0081】〔実施例6〕本実施例は、モノシラン( $SiH_4$ )と酸素ガス( $O_2$ )を原料とする減圧CVD法によって、珪素膜上に形成された酸化珪素膜を、図5に示す加熱処理装置を用いて、加熱処理をおこなった例である。本実施例で用いた酸化珪素膜の成膜条件としては、基板温度を300~500℃、チャンバー内の圧力を0.1~10torr、例えば400℃、1.5torrとした。

【0082】まず、未処理の基板を複数枚カセットにセットして、予備室502にセットした。そして、基板は搬送機505によって前室504に移送され、さらに、加熱処理用のチャンバー501に移送されてコンベアー601に設置された。加熱処理中の時間による温度変化

19

の様子を図6(C)に示す。昇温時は、基板は5~30℃/min、例えば、10℃/minの割合で加熱された。このとき、ガス導入系605よりN<sub>2</sub>が導入されて、N<sub>2</sub>雰囲気中において加熱がおこなわれた。

【0083】その後、加熱処理をおこなう温度に達すると、コンペアー601上に設けられた紫外光源604より紫外光(中心波長246nm、および185nm)が照射された。加熱温度は500~600℃、例えば、550℃で加熱をおこなった。この際、温度が加熱処理をおこなう温度に達する直前にガス導入系605よりN<sub>2</sub> H<sub>4</sub>を導入して、加熱処理をおこなう温度に達したときには完全にN<sub>2</sub> H<sub>4</sub>雰囲気中において加熱処理がおこなわれた。加熱処理時間は、30分~6時間、例えば2時間とした。その後、N<sub>2</sub> H<sub>4</sub>をN<sub>2</sub>で置換した後、再びN<sub>2</sub>をN<sub>2</sub>Oで置換して二度目の加熱処理をおこなった。加熱処理時間は2時間とした。

【0084】このような加熱処理をおこなった後、250℃まで冷却された。このときの冷却速度は、加熱時と同じく5~30℃/min、例えば、10℃/minとした。なお、このときガス導入系605よりN<sub>2</sub>を導入して、N<sub>2</sub>雰囲気中においておこなった。その後、処理された基板は搬送機505によって前室504に移送され、その後、処理後の基板を設置する予備室503内のカセットにセットされ、基板の処理工程が終了した。

【0085】以上のようにして本発明の加熱処理がなされた。上記の処理によりN<sub>2</sub>O雰囲気中、900℃の加熱処理をおこなったときに得られた効果と同程度の量の窒素が酸化珪素膜に含有されていることが2次イオン質量分析法(SIMS)によって確認された。

【0086】

【発明の効果】本発明のように、PVD法もしくはCVD法によって形成された酸化珪素膜を、N<sub>2</sub>O雰囲気中において、紫外光照射しながら、300~700℃、好ましくは500~600℃程度の低温での加熱処理を施すことによって、酸化珪素膜中の炭素および水素濃度を低減し、また、酸化珪素と珪素の界面における窒素濃度を増大せしめることができた。

20

【0087】実施例では、TEOSを原料とするプラズマCVD法によって形成された酸化珪素膜を中心に説明したが、これは、このようにして形成された酸化珪素膜には多量の炭素が含有されており、本発明の効果が顕著であるからである。他のPVD法やCVD法、例えば、スパッタ法、ECR-CVD法、減圧CVD法、大気圧CVD法等を用いて形成された酸化珪素膜においても不對結合手や多量の水素が含有されており、本発明を実施することにより、不對結合手や水素の濃度を低減させることによって、ゲイト絶縁膜として好ましい酸化珪素膜に改質できる効果が得られることは明らかであろう。このように、本発明によって処理した酸化珪素膜をゲイト絶縁膜として用いることによって、劣化しにくく、特性の優れたTFTを作製することができ、本発明は工業上有益な発明である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1による加熱処理装置を示す。

【図2】 実施例2による加熱処理装置を示す。

【図3】 実施例3による加熱処理装置を示す。

【図4】 実施例3による加熱処理装置のチャンバー内部および加熱時の温度勾配を示す。

【図5】 実施例4、6による加熱処理装置を示す。

【図6】 実施例4、6による加熱処理装置のチャンバー内部および加熱時の温度勾配を示す。

【図7】 実施例1のTFTの作製工程を示す。

【図8】 実施例5による加熱処理装置のチャンバー内部を示す。

【符号の説明】

101・・・加熱処理用チャンバー

30 102、103・・・予備室

104・・・基板ホルダー

105・・・基板

106・・・紫外光源

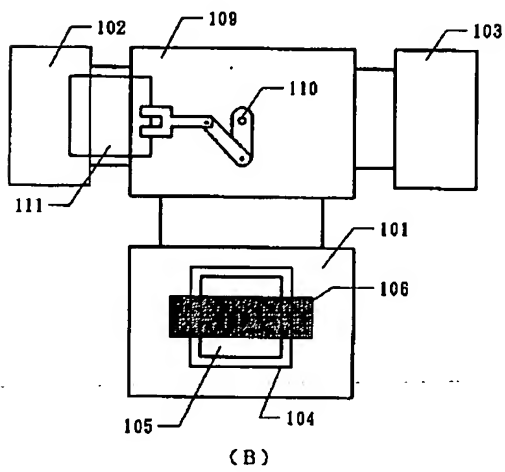
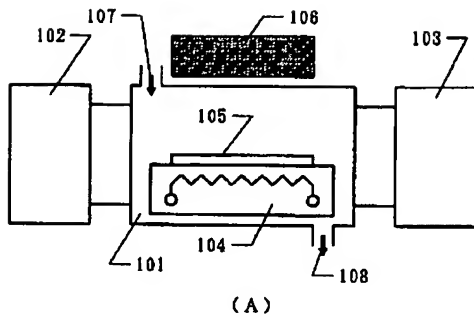
107・・・ガス導入系

108・・・排気系

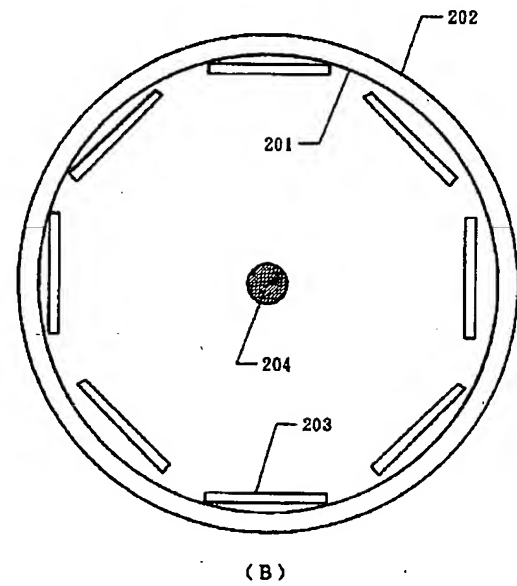
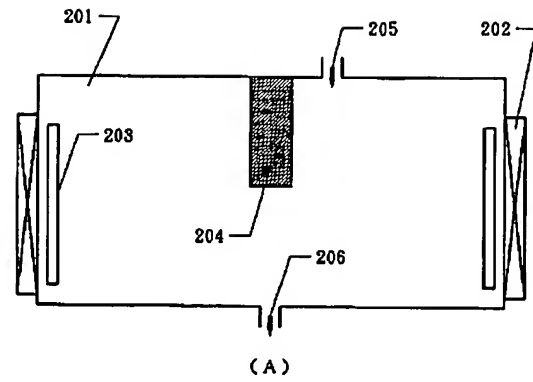
109・・・前室

110・・・搬送機

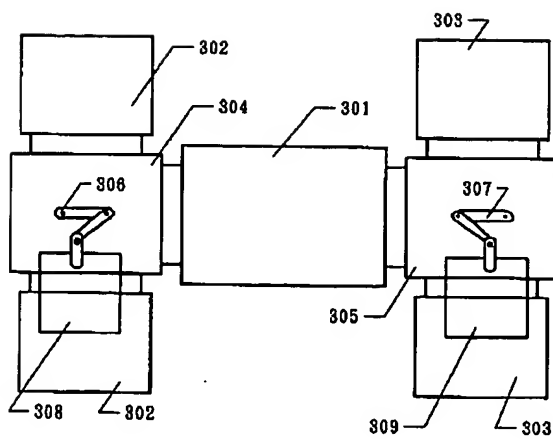
【図1】



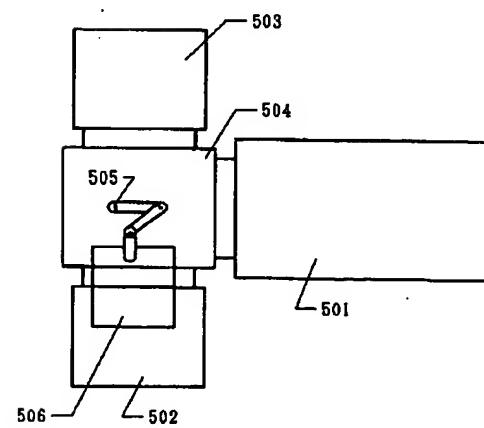
【図2】



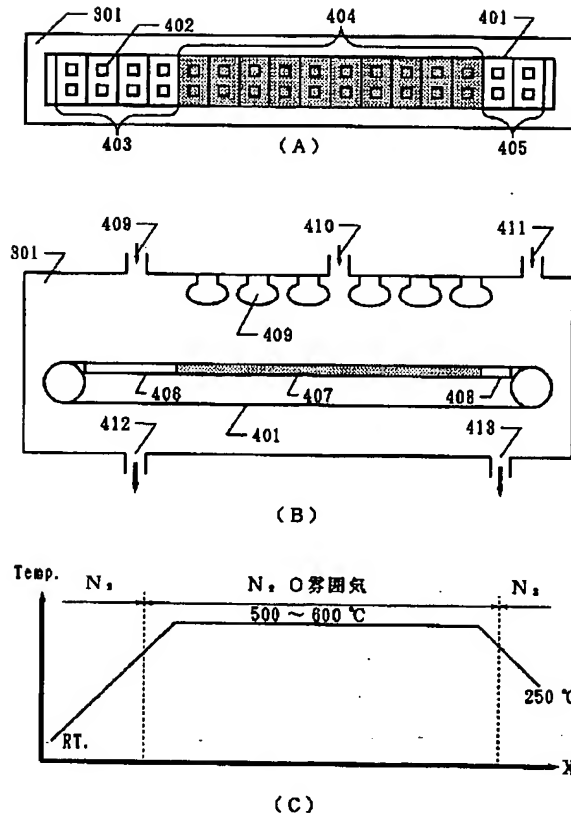
【図3】



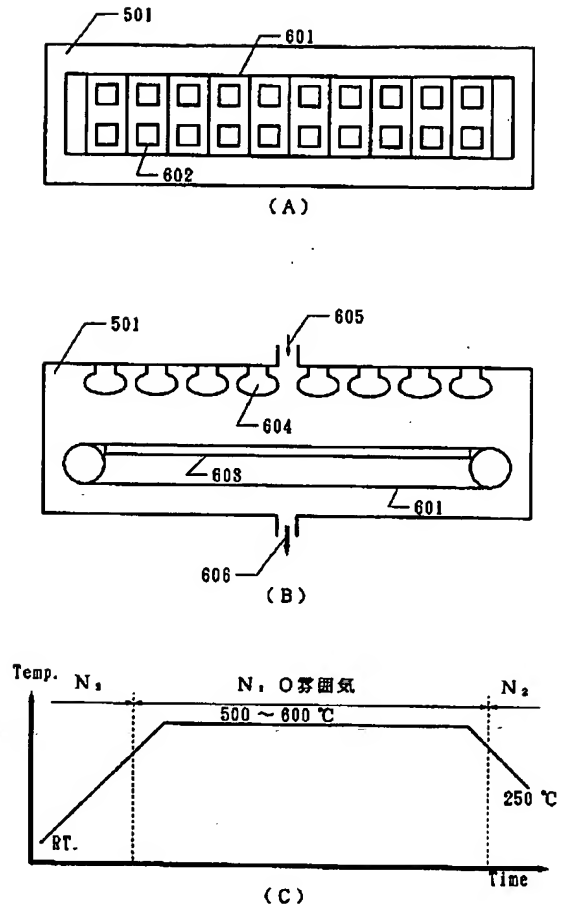
【図5】



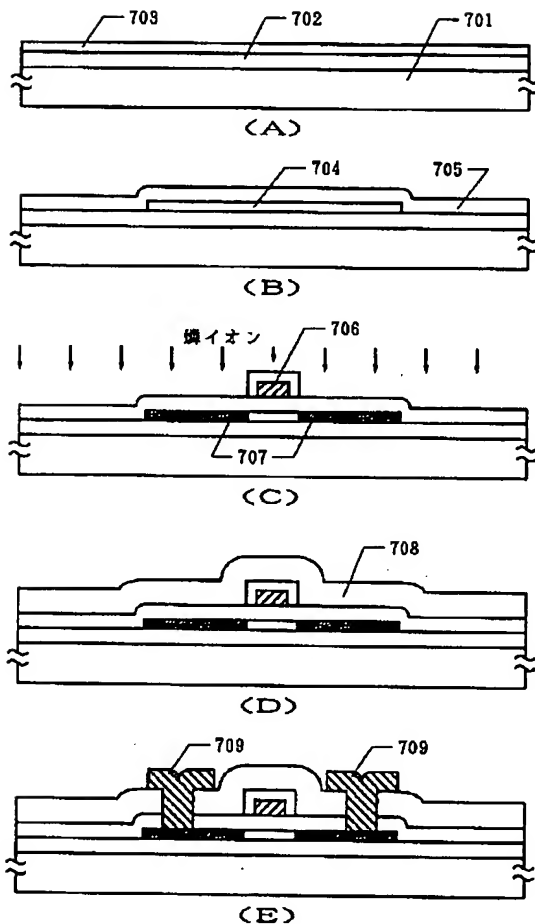
【図4】



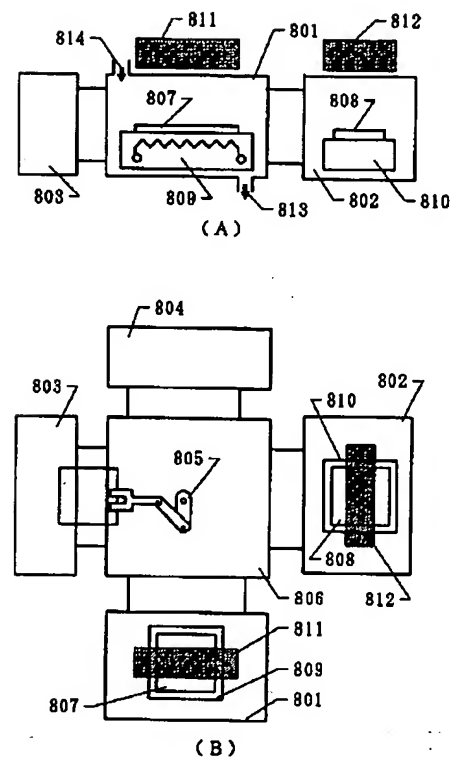
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01L 21/26  
21/31  
29/786  
21/336

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C

9056-4M

H01L 29/78

617 V

(72)発明者 寺本 聡

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 竹村 保彦

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 酒井 重史

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内